

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 10 月 17 日 (17.10.2002)

PCT

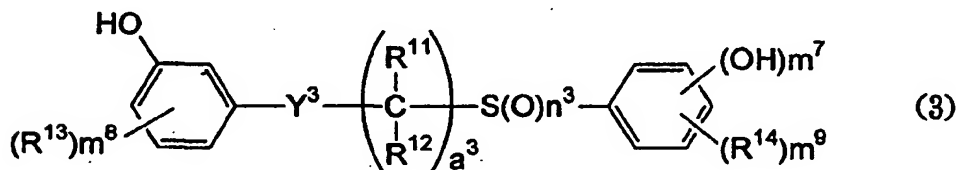
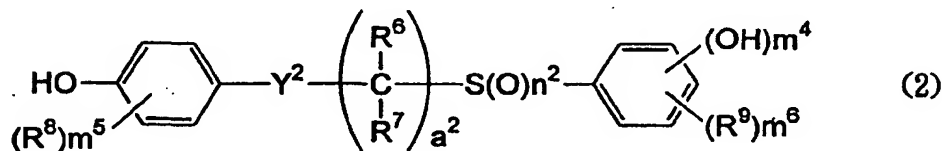
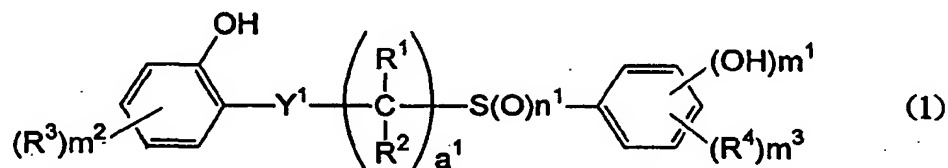
(10) 国際公開番号
WO 02/081229 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B41M 5/30, C08J 7/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/03159
- (22) 国際出願日: 2002 年 3 月 29 日 (29.03.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-106364 2001 年 4 月 4 日 (04.04.2001) JP
特願2001-244785 2001 年 8 月 10 日 (10.08.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本曹達株式会社 (NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8165 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 川上 匡 (KAWAKAMI, Tadashi) [JP/JP]; 〒290-0045 千葉県市原市五井南海岸 1 2-5 4 日本曹達株式会社 機能製品研究所内 Chiba (JP). 佐藤 真一 (SATO, Shinichi) [JP/JP]; 〒290-0045 千葉県市原市五井南海岸 1 2-5 4 日本曹達株式会社 機能製品研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 東海 裕作, 外 (TOKAI, Yusaku et al.); 〒100-8165 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号 日本曹達株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AU, BR, CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[続葉有]

(54) Title: RECORDING MATERIAL AND RECORDING SHEET

(54) 発明の名称: 記録材料及び記録シート



(57) Abstract: A recording material and a recording sheet free from surface fogging and excellent in dynamic coloring sensitivity, wet heat resistance, heat resistance, light resistance, plasticizer resistance, and water resistance. A recording material comprising a composition containing at least one kind of a compound (1) and at least one kind of a compound (2) and/or at least one kind of a compound (3), and a recording sheet having a recording layer formed from the recording material. Compound (1) Compound (2) Compound (3) [in the formulae, R¹, R², R⁶, R⁷, R¹¹, R¹² indicate hydrogen atom or alkyl radical, a¹-a³ integer of 1-6, n¹-n³ 0, 1 or 2, m¹, m⁴ and m⁷ 0, 1, 2, or 3. R³, R⁴, R⁸, R⁹, R¹³, R¹⁴ indicate alkyl radical or the like, m², m³, m⁵, m⁶, m⁸ and m⁹ 0, 1 or 2, Y¹-Y³ Co or NRCO (R indicates hydrogen atom or the like)]

[続葉有]



WO 02/081229 A1



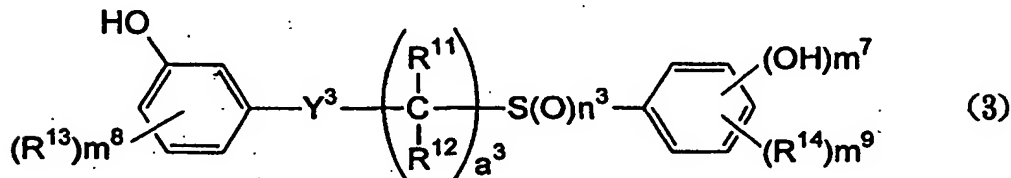
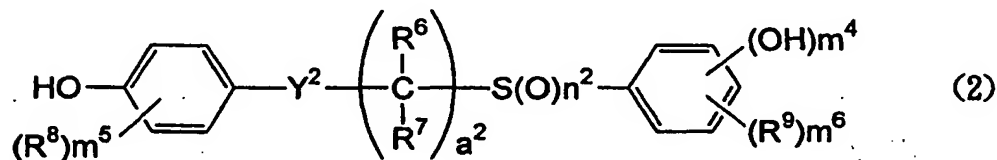
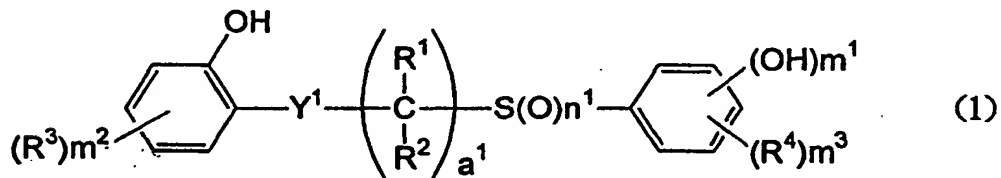
添付公開書類：
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

地肌カブリがなく、動的発色感度、耐湿熱性、耐熱性、耐光性、耐可塑剤性、耐水性に優れた記録材料及び記録シートを提供する。

化合物(1)の少なくとも1種、並びに化合物(2)の少なくとも1種及び／又は化合物(3)の少なくとも1種を含有する組成物、記録材料及び該記録材料から形成された記録材料層を有する記録シート。



〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^6 、 R^7 、 R^{11} 、 R^{12} は水素原子又はアルキル基を表し、 $a^1 \sim a^3$ は1～6の整数を表し、 $n^1 \sim n^3$ は0、1又は2を表し、 m^1 、 m^4 及び m^7 は0、1、2又は3を表す。 R^3 、 R^4 、 R^8 、 R^9 、 R^{13} 、 R^{14} はアルキル基等を表し、 m^2 、 m^3 、 m^5 、 m^6 、 m^8 及び m^9 は0、1又は2を表し、 $Y^1 \sim Y^3$ はCO又はNRCO (Rは水素原子等を表す。)を表す。〕

明細書

記録材料及び記録シート

技術分野：

本発明は、動的発色感度及び画像の保存安定性に優れ、特に耐湿熱性、耐熱性、耐光性、耐可塑剤性、耐水性等に優れた組成物、該組成物からなる記録材料、及び基材シート上に該記録材料から形成されてなる記録材料層を有する記録シートに関する。

背景技術：

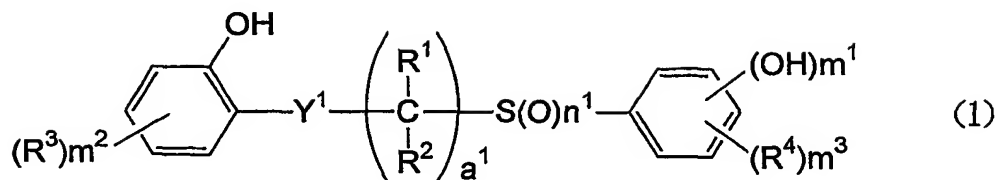
発色性染料と顕色剤との反応による発色を利用した記録材料は、現像定着等の煩雑な処理を施すことなく比較的簡単な装置で短時間に記録出来ることから、ファクシミリ、プリンター等の出力記録のための感熱記録材料又は感圧複写材料等に広く使用されている。

これらの記録材料は、速やかに発色し、未発色部分（以下、「地肌」という。）の白度が保持され、かつ、発色した画像及び地肌の堅牢性の高いものが要望される。特に、近年においては、記録材料は記録画像の信頼性の重視される分野で多量に使用されるようになり、湿度、熱、光、水、可塑剤（高分子材料に含有される）等に対して高い保存安定性を有するものが要求されている。

しかしながら、1種の顕色剤のみでは上述した要求をすべて満足するものを得ることは困難である。また、耐湿熱性を有する顕色剤と、耐光性を有する顕色剤を混合使用等も試みられてきたが、感熱紙作成後、地肌（未発色部）が着色する現象（いわゆる「地肌カブリ」）が生じる場合がある等、動的発色感度、耐湿熱性、耐熱性、耐光性、耐可塑剤性及び耐水性のすべての面において、十分に満足できる記録材料は未だ見出されていなかった。

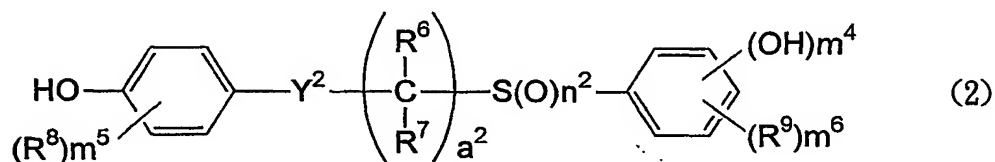
発明の開示：

本発明は第1に、式（1）



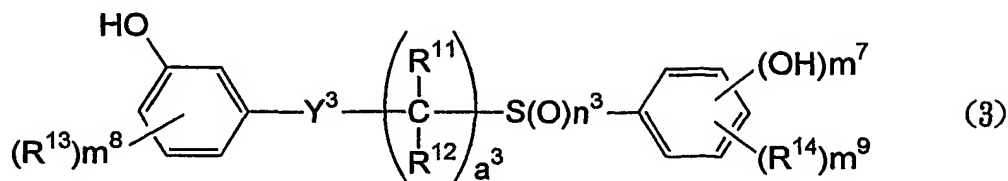
〔式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して水素原子又はC1～C6アルキル基を表し、 a^1 は1～6の整数を表し、 n^1 は0、1又は2を表し、 m^1 は0又は1～3の整数を表す。〕

R^3 及び R^4 は、それぞれ独立してニトロ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、C1～C6アルキル基又はC2～C6アルケニル基を表し、 m^2 及び m^3 は、それぞれ独立して0、1又は2を表し、 m^2 及び m^3 がそれぞれ2のとき、 R^3 及び R^4 はそれぞれ異なってもよく、 Y^1 は、CO又は NR^5CO （式中、 R^5 は、水素原子又はC1～C6アルキル基を表す。）を表す。〕で表される化合物の少なくとも1種、並びに式(2)



〔式中、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して水素原子又はC1～C6アルキル基を表し、 a^2 は1～6の整数を表し、 n^2 は0、1又は2を表し、 m^4 は0又は1～3の整数を表す。〕

R^8 及び R^9 は、それぞれ独立してニトロ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、C1～C6アルキル基又はC2～C6アルケニル基を表し、 m^5 及び m^6 は、それぞれ独立して0、1又は2を表し、 m^5 及び m^6 がそれぞれ2のとき、 R^8 及び R^9 はそれぞれ異なってもよく、 Y^2 は、CO又は NR^{10}CO （式中、 R^{10} は、水素原子又はC1～C6アルキル基を表す。）を表す。〕で表される化合物の少なくとも1種及び／又は式(3)



〔式中、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して水素原子又はC1～C6アルキル基を表し、 a^3 は1～6の整数を表し、 n^3 は0、1又は2を表し、 m^7 は0又は1～3の整数を表す。〕

R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立してニトロ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、C1～C6アルキル基又はC2～C6アルケニル基を表し、 m^8 及び m^9 は、それぞれ独立して0、1又は2を表し、 m^8 及び m^9 がそれぞれ2のとき、 R^{13} 及び R^{14} はそれぞれ異なってもよく、 Y^3 は、CO又は NR^{15}CO （式中、 R^{15} は、水素原子又はC1～C6アルキル基を表す。）を表す。）で表される化合物の少なくとも1種を含有する組成物を提供する。

本発明は第2に、前記式(1)で表される化合物の少なくとも1種、並びに前記式(2)で表される化合物の少なくとも1種及び／又は前記式(3)で表される化合物の少なくとも1種を含有する記録材料を提供する。

第2の発明においては、前記式(2)で表される化合物及び／又は前記式(3)で表される化合物が、前記式(1)で表される化合物100重量部に対して、5～500重量部配合されてなるのが好ましい。

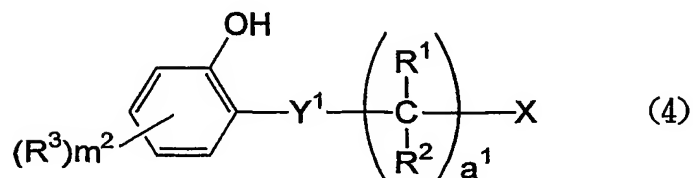
また、本発明は第3に、基材シートと、該基材シート上に第2の発明の記録材料から形成されてなる記録材料層を有する記録シートを提供する。

本発明の記録材料から形成されてなる記録材料層は、動的発色感度に優れ、かつ画像の保存性、特に耐湿熱性、耐熱性、耐光性、耐可塑剤性及び耐水性に優れている。また、従来の顕色剤同士の混合使用で見られるような、地肌カブリを生じない。本発明において、動的発色感度とは、熱ヘッド（サーマルプリンター）にて通常のパルス幅（0.2～1.8 msec）の範囲で熱エネルギーを瞬時に感熱紙にかけ、発色濃度を測定して得られる感度をいう。

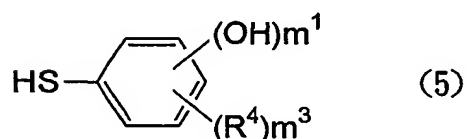
本発明の組成物は、前記式(1)で表される化合物の少なくとも1種、並びに

前記式(2)で表される化合物の少なくとも1種及び／又は前記式(3)で表される化合物の少なくとも1種を含有する。その含有量は任意であるが、式(1)で表される化合物100重量部に対して、通常5～500重量部、好ましくは10～300重量部、より好ましくは20～250重量部の範囲である。

前記式(1)で表される化合物のうち $S(O)_n$ がSの化合物は、式(4)



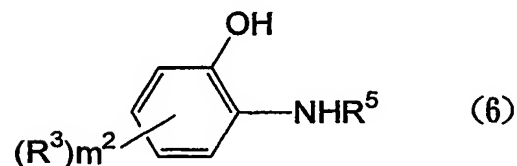
〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Y^1 、 a^1 、 m^2 は前記と同じ意味を表し、Xは塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子を表す。〕で表される化合物と、式(5)



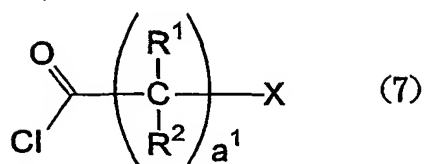
〔式中、 R^4 、 m^1 、 m^3 は前記と同じ意味を表す。〕で表される化合物とをメタノール等の有機溶媒中、水酸化カリウム等の塩基の存在下で反応させることにより得ることができる。

$S(O)_n$ が、SO、SO₂の化合物は、上記方法で得られた化合物を、酢酸等の有機溶媒中で、過酸化水素水又はm-クロロ過安息香酸等の酸化剤で酸化することにより得ることができる。

前記式(4)で表される化合物のうち Y^1 が NR^5CO の化合物は、式(6)

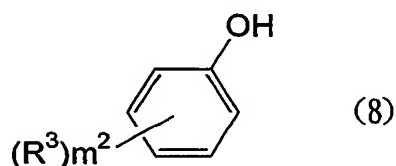


〔式中、 R^3 、 R^5 、 m^2 は前記と同じ意味を表す。〕で表される化合物と、式(7)



〔式中、 R^1 、 R^2 、 X 、 a^1 は前記と同じ意味を表す。〕で表される化合物とをアセトニトリル等の有機溶媒と水の混合溶媒中、炭酸水素ナトリウム等の塩基の存在下で反応させることにより得ることができる。

前記式(4)で表される化合物のうち Y が CO の化合物は、式(8)



〔式中、 R^3 、 m^2 は前記と同じ意味を表す。〕で表される化合物と前記式(7)で表される化合物とをジクロロメタン等の有機溶媒中、塩化アルミニウム等のルイス酸存在下で反応させることにより得ることができる。

前記式(2)で表される化合物及び前記式(3)で表される化合物は、前記式(1)で表される化合物と同様にして合成することができる。

式(1)で表される化合物と式(2)及び／又は式(3)で表される化合物の混合方法としては、それぞれの粉体での混合、熔融混合、式(1)で表される化合物の晶析時添加混合、及び原料のヒドロキシアニリンとして、*o*-ヒドロキシアニリン、*m*-ヒドロキシアニリン、*p*-ヒドロキシアニリン等の混合物を用いて反応させて、同時に2種又は3種以上の化合物を合成・含有させる方法等がある。

式(1)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して水素原子；メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル基等の $\text{C}1\sim\text{C}6$ アルキル基を表す。 a^1 は $1\sim6$ の整数を表し、 n^1 は 0 、 1 又は 2 を表す。 m^1 は 0 又は

1～3の整数を表す。

R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、ニトロ基；カルボキシ基；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子等のハロゲン原子；メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル基等のC1～C6アルキル基；プロペニル、イソプロペニル、ブテニル基等のC2～C6アルケニル基を表す。

m^2 及び m^3 は、それぞれ独立して0、1又は2を表し、 Y^1 は、CO又は NR^5CO を表す。

R^5 は、水素原子；メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル基等のC1～C6アルキル基を表す。

これらの中でも、本発明においては、式(1)中、 Y^1 が NR^5CO である化合物が好ましく、 Y^1 が $NHCO$ である化合物であるのがより好ましい。

かかる式(1)で表される化合物としては、例えば、*N*-(2'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-2-ヒドロキシアニリン、*N*-(3'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-2-ヒドロキシアニリン、*N*-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-2-ヒドロキシアニリン等が挙げられる。

本発明の前記記録材料は、さらに前記式(2)で表される化合物及び／又は前記式(3)で表される化合物の少なくとも1種を含有してなる。

式(2)中、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して水素原子；メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル基等のC1～C6アルキル基を表す。 a^2 は1～6の整数を表し、 n^2 は0、1又は2を表す。

m^4 は0又は1～3の整数を表す。

R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して、ニトロ基；カルボキシ基；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子等のハロゲン原子；メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル基等のC1～C6アルキル基；プロペニル、イソプロペニル、ブテニル基等のC2～C6アルケニル基を表す。

m^5 及び m^6 は、それぞれ独立して0、1又は2を表し、 Y^2 は、CO又は $NR^{10}CO$ を表す。

R^{10} は、水素原子；メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル基等のC1～C6アルキル基を表す。

これらの中でも、本発明においては、式(2)中、 Y^2 が $NR^{10}CO$ である化合物が好ましく、 Y^2 が $NHCO$ である化合物であるのがより好ましい。

かかる式(2)で表される化合物としては、例えば、 $N-(2'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-4-ヒドロキシアニリン$ 、 $N-(3'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-4-ヒドロキシアニリン$ 、 $N-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-4-ヒドロキシアニリン$ 等が挙げられる。

式(3)中、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して水素原子；メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 t -ブチル基等の $C1\sim C6$ アルキル基を表す。 a^3 は $1\sim 6$ の整数を表し、 n^3 は $0, 1$ 又は 2 を表す。

m^7 は 0 又は $1\sim 3$ の整数を表す。

R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立して、ニトロ基；カルボキシ基；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子等のハロゲン原子；メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 t -ブチル基等の $C1\sim C6$ アルキル基；プロペニル、イソプロペニル、ブテニル基等の $C2\sim C6$ アルケニル基を表す。

m^8 及び m^9 は、それぞれ独立して $0, 1$ 又は 2 を表し、 Y^3 は、 CO 又は $NR^{15}CO$ を表す。

R^{15} は、水素原子；メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 t -ブチル基等の $C1\sim C6$ アルキル基を表す。

これらの中でも、本発明においては、式(3)中、 Y^3 が $NR^{15}CO$ である化合物が好ましく、 Y^3 が $NHCO$ である化合物であるのがより好ましい。

かかる式(3)で表される化合物としては、例えば、 $N-(2'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-3-ヒドロキシアニリン$ 、 $N-(3'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-3-ヒドロキシアニリン$ 、 $N-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-3-ヒドロキシアニリン$ 等が挙げられる。

前記式(1)で表される化合物と式(2)及び／又は式(3)で表される化合物よりなる組成物の好ましい例としては、次の(a)～(c)のものが挙げられる。

(a) $N-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-2-ヒドロキシアニリン$ 及び $N-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-4-ヒドロキシアニリン$

ン

(b) N-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-2-ヒドロキシアニリン及びN-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-3-ヒドロキシアニリン

(c) N-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-2-ヒドロキシアニリン、N-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-4-ヒドロキシアニリン及びN-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-3-ヒドロキシアニリン

本発明の記録材料は、発色性染料の少なくとも1種及び前記式(1)で表される化合物を含有し、かつ、前記式(2)で表される化合物及び／又は前記式(3)で表される化合物を含有する。すなわち、本発明の記録材料は、前記式(2)で表される化合物及び前記式(3)で表される化合物の両方を含有する記録材料であっても、前記式(2)で表される化合物又は前記式(3)で表される化合物のいずれか一方を含有するものであってもよい。

本発明の記録材料において、式(1)で表される化合物の含有量は、発色性染料100重量部に対して、通常、10～500重量部、好ましくは50～300重量部、より好ましくは50～200重量部である。式(1)で表される化合物の使用量が10重量部未満の場合には、十分な発色飽和濃度が得られない。また、500重量部を超える場合には特に悪影響がでるとは考えられないが、一般的顕色剤使用量が多くなりすぎ、感熱紙のコストの上昇が生じるため好ましくない。

また、式(2)で表される化合物及び式(3)で表される化合物の含有量の合計は、式(1)で表される化合物100重量部に対して、通常5～500重量部、好ましくは10～300重量部、より好ましくは20～250重量部である。式

(2)で表される化合物及び式(3)で表される化合物の含有量の合計が5重量部未満の場合には、画像耐湿熱性、画像耐可塑剤性が低下するおそれがある。また、500重量部を超える場合には、画像耐光性の低下のおそれがある。

また、式(1)で表される化合物並びに式(2)で表される化合物及び／又は式(3)で表される化合物の含有量の合計は、発色性染料100重量部に対して、通常、100～1000重量部、好ましくは150～500重量部である。

本発明の組成物及び記録材料中には、同じ化合物でも結晶化度や結晶形が異な

ったもの、アモルファス状のもの、溶媒の付加物等が含まれる場合がある。これらの結晶状態の異なった化合物を適宜選択して使用した場合、記録材料の地肌や感度が改善される場合がある。また、塗布液中のこれらの化合物の粒径を細かくすると感度が改善される場合がある。特に結晶化度の高いものはアモルファスのものに比べて地肌の白色度、地肌の耐熱性に優れている。

前記式(1)で表される化合物と前記式(2)及び／又は(3)で表される化合物の混合方法としては、粉体同士で混合する方法、混合液の調製・分散時に添加する方法、分散液の状態で添加する方法等がある。また、化合物の製造方法を選択することにより、式(1)で表される化合物と式(2)及び／又は(3)で表される化合物の混合物を得、それをそのまま使用することもできる。

上記分散液中には、更に他の顕色剤、他の画像安定剤、酸化防止剤、減感剤、粘着防止剤、消泡剤、光安定剤、蛍光増白剤等を含有させることができる。これらの薬剤は、発色層中に含有せしめてもよいが、多層構造からなる場合には、例えば保護層など任意の層中に含有せしめてもよい。特に、発色層の上部及び／又は下部にオーバーコート層やアンダーコート層を設けた場合、これらの層には酸化防止剤、光安定剤を必要に応じマイクロカプセルに内包する形で含有させることができる。

本発明の記録材料に使用される発色性染料としては、酸性物質である顕色剤と接触することにより発色する発色性染料であれば特に制限はない。その具体例としては、フルオラン系、フタリド系、ラクタム系、トリフェニルメタン系、フェノチアジン系、スピロピラン系等のロイコ染料が挙げられる。

フルオラン系の発色性染料としては、例えば、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソペンチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-(m-トリフロロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エトキシプロピル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-フロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノベンゾ[a]フルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-(N, N'-ジベンジルアミノ)フルオラン、3, 6-ジメトキシフルオラン、2, 4-ジメチル-6-(4-ジメチルアミノフェニル)アミノフルオラン等が挙げられる。

また、フタリド系の発色性染料としては、3-{4-[4-(4-アニリノ)-アニリノ]アニリノ}-6-メチル-7-クロロフルオラン、3, 3-ビス[2-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(4-メトキシフェニル)ビニル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3, 6, 6'-トリス(ジメチルアミノ)スピロ(フルオレン-9, 3'-フタリド)、3, 3-ビス(4'-ジエチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド等が挙げられる。

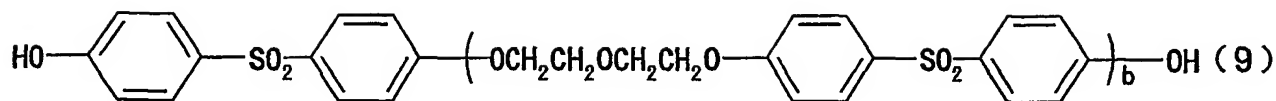
これらの中でも、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソペンチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等が挙げられる。

ノフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-(m-トリフロロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エトキシプロピル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-フロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノベンゾ[a]フルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-(N, N'-ジベンジルアミノ)フルオラン、3, 6-ジメトキシフルオラン、2, 4-ジメチル-6-(4-ジメチルアミノフェニル)アミノフルオラン等のフルオラン系の発色性染料が好ましく、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソペンチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオランがより好ましい。

これらの発色性染料は、単独で使用してその発色する色の記録材料を得ることができることは勿論であるが、それらの2種以上を混合して使用することもできる。例えば、赤色、青色、緑色の3原色の発色性染料又は黒色染料を混合使用して真に黒色に発色する記録材料を製造することができる。

他の顔色剤としては、感熱記録材料用のものと、感圧記録材料用のものが挙げられるが、前者としては、例えば、ビスフェノールA、4, 4'-sec-ブチリデンビスフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、2, 2-ジメチル-3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2'-ジヒドロキシジフェニル、ペンタメチレン-ビス(4-ヒドロキシベンゾエート)、2, 2-ジメチル-3, 3-ジ(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ジ(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン等のビスフェノール化合物；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルチオエーテル、1, 7-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-

3, 5-ジオキサヘプタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)ジエチルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルチオエーテル等の含硫黄ビスフェノール化合物；4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸エチル、4-ヒドロキシ安息香酸プロピル、4-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、4-ヒドロキシ安息香酸ブチル、4-ヒドロキシ安息香酸イソブチル、4-ヒドロキシ安息香酸クロロベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸メチルベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸ジフェニルメチル等の4-ヒドロキシ安息香酸エステル類；安息香酸亜鉛、4-ニトロ安息香酸亜鉛等の安息香酸金属塩、4-[2-(4-メトキシフェニルオキシ)エチルオキシ]サリチル酸等のサリチル酸類；サリチル酸亜鉛、ビス[4-(オクチルオキシカルボニルアミノ)-2-ヒドロキシ安息香酸]亜鉛等のサリチル酸金属塩；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ブトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジアリルジフェニルスルホン、3, 4'-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラブロモジフェニルスルホン等のヒドロキシスルホン類；4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、4-ヒドロキシフタル酸ジシクロヘキシル、4-ヒドロキシフタル酸ジフェニル等の4-ヒドロキシフタル酸ジエステル類；2-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレン等のヒドロキシナフトエ酸のエステル類；トリプロモメチルフェニルスルホン等のトリハロメチルスルホン類；4, 4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン等のスルホニルウレア類；ヒドロキシアセトフェノン、p-フェニルフェノール、4-ヒドロキシフェニル酢酸ベンジル、p-ベンジルフェノール、ハイドロキノーンモノベンジルエーテル、2, 4'-ジヒドロキシ-2'-メトキシベンズアニリド、テトラシアノキノジメタン類；又は下記式(9)



(bは0～6までの整数)

で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物若しくはそれらの混合物等が挙げられる。

また、感圧記録材料用の顕色剤としては、例えば、酸性白土、活性白土、アパタルジャイト、ペントナイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸亜鉛、珪酸錫、焼成カオリン、タルク等の無機酸性物質；シュウ酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、コハク酸、ステアリン酸等の脂肪族カルボン酸；安息香酸、p-トープチル安息香酸、フタル酸、没食子酸、サリチル酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-フェニルサリチル酸、3-シクロヘキシルサリチル酸、3,5-ジ-トープチルサリチル酸、3-メチル-5-ベンジルサリチル酸、3-フェニル-5-(2,2-ジメチルベンジル)サリチル酸、3,5-ジ-(2-メチルベンジル)サリチル酸、2-ヒドロキシ-1-ベンジル-3-ナフトエ酸等の芳香族カルボン酸；これら芳香族カルボン酸の亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、チタン等の金属塩；p-フェニルフェノール-ホルマリン樹脂、p-トープチルフェノール-アセチレン樹脂等のフェノール樹脂系顕色剤；これらフェノール樹脂系顕色剤と上記芳香族カルボン酸の金属塩との混合物等が挙げられる。

他の画像保存安定剤としては、例えば、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)-ジフェニルスルホン、4,4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン等のエポキシ基含有ジフェニルスルホン類；1,4-ジグリシジルオキシベンゼン、4-[α-(ヒドロキシメチル)ベンジルオキシ]-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、2-プロパノール誘導体、サリチル酸誘導体、オキシナフトエ酸誘導体の金属塩（特に亜鉛塩）、2,2-メチレンビス(4,6-トープチルフェニル)フォスフェイトの金属塩、その他水不溶性の亜鉛化合物等が挙げられる。

増感剤としては、例えば、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド；ベンズアミド；ステアリン酸アニリド、アセト酢酸アニリド、チオアセトアニリド等のアニリド類；シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ（4-メチルベンジル）、シュウ酸ジ（4-クロロベンジル）、フタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル、イソフタル酸ジベンジル、ビス（*t*-ブチルフェノール）類；ジフェニルスルホン及びその誘導体；4, 4'-ジメトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジエトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジプロポキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジイソプロポキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジブトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジイソブトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジペンチルオキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヘキシルオキシジフェニルスルホン等の4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジエーテル類；2, 4'-ジメトキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジエトキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジプロポキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジイソプロポキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジブトキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジイソブトキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジペンチルオキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヘキシルオキシジフェニルスルホン等の2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジエーテル類；1, 2-ビス（フェノキシ）エタン、1, 2-ビス（4-メチルフェノキシ）エタン、1, 2-ビス（3-メチルフェノキシ）エタン、2-ナフトールベンジルエーテル、ジフェニルアミン、カルバゾール、2, 3-ジ-*m*-トリルブタン、4-ベンジルビフェニル、4, 4'-ジメチルビフェニル、*m*-ターフェニル、ジ- β -ナフチルフェニレンジアミン、1-ヒドロキシ-ナフトエ酸フェニル、2-ナフチルベンジルエーテル、4-メチルフェニル-ビフェニルエーテル、2, 2-ビス（3, 4-ジメチルフェニル）エタン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-4'-メチルジフェニルメタン、炭酸ジフェニル等が挙げられる。これらの中でも、好ましくは、1, 2-ビス（フェノキシ）エタン、1, 2-ビス（3-メチルフェノキシ）エタン、2-ナフチルベンジルエーテル等のエーテル類；*m*-ターフェニル、4-ベンジルビフェニル、シュウ酸ジ（4-メチルベンジル）等の芳香族炭化水素類；ジフェニルスルホン、ジフェニルスルホンの誘導体；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホ

ンのジエーテル類及び2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジエーテル類である。

填料としては、例えば、シリカ、クレー、カオリン、焼成カオリン、タルク、サテンホワイト、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、プラスチックピグメント等が挙げられる。これらの中でも、好ましくは、アルカリ土類金属の塩、より好ましくは炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩である。

分散剤としては、例えば、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等のスルホコハク酸エステル類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルのナトリウム塩、脂肪酸塩等が挙げられる。

酸化防止剤としては、例えば、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-プロピルメチレンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)、1, 1, 3-トリリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、4-{4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]- α , α -ジメチルベンジル}フェノール等が挙げられる。

減感剤としては、例えば、脂肪族高級アルコール、ポリエチレングリコール、グアニジン誘導体等が挙げられる。

粘着防止剤としては、例えば、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、カルナウバワックス、パラフィンワックス、エステルワックス等が挙げられる。

光安定剤としては、例えば、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート等のサリチル酸系紫外線吸収剤；2, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロ

キシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニル)メタン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ドデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ウンデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-トリデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-テトラデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ペンタデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ヘキサデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-エチルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-エチルヘプチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-エチルオクチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-プロピルオクチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-プロピルヘプチル)オキシフェニル]ベンゾトリ

アゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-プロピルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1''-エチルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1''-エチルヘプチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1'-エチルオクチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1''-プロピルオクチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1''-プロピルヘプチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1''-プロピルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)]フェノール、ポリエチレングリコールとメチル-3-[3-tert-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネートとの縮合物等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；2'-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系紫外線吸収剤；ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)エステル、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル)マロン酸-ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)エステル等のヒンダードアミン系紫外線吸収剤；1, 8-ジヒドロキシ-2-アセチル-3-メチル-6-メトキシナフタレン等を挙げられる。

蛍光増白剤としては、例えば、4, 4'-ビス[2-アニリノ-4-(2-ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩、4, 4'-ビス[2-アニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩、4, 4'-ビス[2-メトキシ-4-(2-ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩、4, 4'-ビス[2-メトキシ-4-(2-ヒドロキシプロピル)アミノ-1, 3, 5-

トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩、4, 4'-ビス[2-m-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩、4-[2-p-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ]-4'-[2-m-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=四ナトリウム塩、4, 4'-ビス[2-p-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=四ナトリウム塩、4, 4'-ビス[2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-4-フェノキシアミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩、4, 4'-ビス[2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-4-(p-メトキシカルボニルフェノキシ)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩、4, 4'-ビス[2-(p-スルホフェノキシ)-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=四ナトリウム塩、4, 4'-ビス[2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-4-ホルマリニルアミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩、4, 4'-ビス[2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩等が挙げられる。

上述した顔色剤、画像安定剤、増感剤、填料、分散剤、酸化防止剤、減感剤、粘着防止剤、消泡剤、光安定剤、蛍光増白剤等は、それぞれ1種単独あるいは2種以上を混合して使用することができる。それぞれの使用量は、発色性染料1重量部に対して、通常0.1~15重量部、好ましくは1~10重量部の範囲である。

本発明の記録シートは、基材シート上に、本発明の記録材料を用いて形成されてなる記録材料層を有する。基材シートとしては、紙基材シート、合成樹脂フィ

ルム又は合成樹脂シート等が挙げられる。紙基材シートとしては、例えば、薄葉紙、クラフト紙、チタン紙、リントー紙、板紙、上質紙、コート紙、アート紙、硫酸紙、グラシン紙、パーチメント紙、パラフィン紙、再生紙等が挙げられる。合成樹脂フィルム又は合成樹脂シートとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリスチレン、三酢酸セルロース、セロハン、ポリカーボネート等のフィルム又はシートが挙げられる。これらの中でも、紙基材シートの使用が好ましい。基材シートの厚みは特に制限はないが、通常1～500 μ m程度である。

記録材料層は、例えば、記録材料の溶液又は分散液を基材シート上に公知の塗工法により塗工することにより形成することができる。塗工量は、記録材料の溶液又は分散液の濃度にもよるが、通常乾燥後で0.1～100 g/m^2 、好ましくは1～20 g/m^2 の範囲である。

本発明の記録材料の溶液又は分散液を基材シート上に塗布する方法としては、例えば、ロールコート法、カーテンフローコート法、マイヤバーコート法、リバーコート法、グラビアコート法、グラビアリバーコート法、エアナイフコート法、キスコート法、ブレードコート法、スミーズコート法、ロールナイフコート法等が挙げられる。

さらに、記録材料層は基材シート上に直接形成されてもよいし、例えばアンカーコート層等の他の層を介在させて形成することもできるし、記録材料層上にさらに保護層を形成することもできる。かかるアンカーコート層及び保護層は、公知の合成樹脂の1種又は2種以上を含む溶液又は分散液から形成でき、前述の他の顕色剤、他の画像安定剤、増感剤、填料、分散剤、酸化防止剤、減感剤、粘着防止剤、消泡剤、光安定剤、蛍光増白剤等を必要に応じて含有させることができる。

これらの中でも、本発明の記録シートは、感熱記録紙や感圧複写紙であるのが好ましい。感熱記録紙は、例えば、発色性染料の微粒子及び記録材料の微粒子を

それぞれポリビニルアルコールやセルロース等の水溶性結合剤の水溶液中に分散させて分散液を調製し、得られた分散液を基材シート上に塗布し、乾燥することにより製造することができる。

また、感圧複写紙は、例えば、公知の方法によりマイクロカプセル化した発色性染料を適当な分散剤によって分散させ発色性染料分散液を調製し、該分散液を第1の紙基材シート上に塗布して発色性染料シートを作製し、一方、顕色剤の分散液を第2の紙基材シートに塗布して顕色剤シートを作製し、得られた両シートを組合せて感圧複写紙を製造することができる。その際、本発明の記録材料を発色性染料分散液若しくは顕色剤の分散液のいずれか又は両方の分散液中に分散させる。

感圧複写紙は、発色性染料の有機溶媒溶液を内包するマイクロカプセルが下面に塗布担持されてなる上用紙と、顕色剤（酸性物質）が上面に塗布担持されてなる下用紙とからなるユニットからなってもよく、あるいは、発色性染料の有機溶媒溶液を内包するマイクロカプセルと顕色剤とが同一の紙面に塗布されてなるいわゆるセルフコンテンツペーパーであってもよい。顕色剤としては、前記感圧記録材料用の顕色剤として用いることができるものとして列記したものと同様なものが挙げられる。

発明を実施するための最良の形態：

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りがない限り「部」は、「重量部」を意味する。画像濃度（マクベス値）及び地肌濃度（マクベス値）は、マクベス反射濃度計（商品名：RD-514、使用フィルター：#106、マクベス社製）で測定した。

合成例1《N-（4'-ヒドロキシフェニルチオ）アセチル-2-ヒドロキシアニリンの合成》

攪拌機、温度計を備えた2Lの4口フラスコに2-アミノフェノール109.1g（1mol）、炭酸水素ナトリウム84.1g（1mol）、アセトニトリル

900 mL、水100 mLを常温で添加した。内温を10℃まで冷却しクロロアセチルクロライド112.9 g (1 mol)を3時間かけて滴下し、常温で3時間攪拌した。反応終了後、メタノール10 mLを添加し、その後減圧下でアセトニトリルを留去して、トルエンで再結晶して、水で塩を洗浄して2-クロロアセチル-2-ヒドロキシアニリンを得た。

攪拌機、温度計を備えた3 Lの4口フラスコに4-メルカプトフェノール126.2 g (1 mol)、水酸化カリウム66 g (1 mol)、メタノール1 Lを常温で添加した。水酸化カリウムが溶解したのを確認後、内温を10℃まで冷却し上記反応で得られた2-クロロアセチル-2-ヒドロキシアニリンを添加し、常温で3時間攪拌した。反応終了後、水2 Lを添加し、析出した結晶をろ過してN-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-2-ヒドロキシアニリン210 gを得た。収率は76%、融点は176~179℃であった。

合成例2 《N-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-4-ヒドロキシアニリンの合成》

実施例1で2-アミノフェノールの代わりに4-アミノフェノールを用いた以外は、実施例1に記載の方法と同様にして合成した。融点は、163~164℃であった。

合成例3 《N-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-3-ヒドロキシアニリンの合成》

実施例1で2-アミノフェノールの代わりに3-アミノフェノールを用いた以外は、実施例1に記載の方法と同様にして合成した。融点は、171~173℃であった。

本発明の組成物の混合方法としては、合成例1~3で得られた化合物を混合する他に、以下の合成例で示すとおり原料のヒドロキシアニリンの混合物を用いて反応させる方法等がある。

合成例4《N-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-2-ヒドロキシアニリンとN-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-4-ヒドロキシアニリンの1:1混合物の合成》

攪拌機、温度計を備えた2Lの4口フラスコに2-アミノフェノール54.6g(0.5mol)、4-アミノフェノール54.6g(0.5mol)、炭酸水素ナトリウム84.1g(1mol)、アセトニトリル900mL、水100mLを常温で添加した。内温を10℃まで冷却しクロロアセチルクロライド112.9g(1mol)を3時間かけて滴下し、常温で3時間攪拌した。反応終了後、メタノール10mLを添加し、その後減圧下でアセトニトリルを留去して、トルエンで再結晶して、水で塩を洗浄して2-クロロアセチル-2-ヒドロキシアニリンと2-クロロアセチル-4-ヒドロキシアニリンの混合物を得た。

攪拌機、温度計を備えた3Lの4口フラスコに4-メルカプトフェノール126.2g(1mol)、水酸化カリウム66g(1mol)、メタノール1Lを常温で添加した。水酸化カリウムが溶解したのを確認後、内温を10℃まで冷却し上記反応で得られた2-クロロアセチル-2-ヒドロキシアニリンと2-クロロアセチル-4-ヒドロキシアニリンの混合物を添加し、常温で3時間攪拌した。反応終了後、水2Lを添加し、析出した結晶をろ過してN-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-2-ヒドロキシアニリンとN-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-4-ヒドロキシアニリンの混合物(約50%:50%)231gを得た。収率は80%、融点は147-153℃であった。

実施例1(感熱記録紙の調製)

まず、下記成分を含む分散液(A~D液)を調製した。ただし、各成分は、それぞれサン'Dグラインダーで十分に摩砕したものを用了。

・染料分散液(A液)

3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン16部をポリビニルアルコール10%水溶液84部に分散させたもの

・顕色剤分散液(B液)

N-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-2-ヒドロキシアニリン

8部、N-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-4-ヒドロキシアニリン8部をポリビニルアルコール10%水溶液84部に分散させたもの

・増感剤分散液(C液)

シュウ酸ジ(4-メチルベンジル)16部をポリビニルアルコール10%水溶液84部に分散させたもの

・填料分散液(D液)

炭酸カルシウム27.8部をポリビニルアルコール10%水溶液26.2部及び水71部に分散させたもの

これらの分散液を、A液1部、B液2部、C液1部、D液4部の割合で混合し、感熱記録紙用記録材料の塗布液を調製した。

次いで、記録材料の塗布液をワイヤーロッド(商品名:ワイヤーバー、No.12、ウェブスター社製)を使用して白色紙上に塗布(塗布量=乾燥重量で約5.5g/m²)し、乾燥した後、カレンダー掛け処理して、感熱記録紙を作製した。得られた感熱記録紙を目視観察した結果、地肌カブリは見られなかった。

実施例2

顕色剤分散液(B液)の代わりに、以下に示す(E液)を用いた以外は、実施例1に記載の方法と同様にして記録材料を調製し、感熱記録紙を作製した。

・顕色剤分散液(E液)

N-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-2-ヒドロキシアニリン8部、N-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-3-ヒドロキシアニリン8部をポリビニルアルコール10%水溶液84部に分散させたもの

得られた感熱記録紙を目視観察した結果、地肌カブリは見られなかった。

実施例3

顕色剤分散液(B液)の代わりに、以下に示す(F液)を用いた以外は、実施例1に記載の方法と同様にして記録材料を調製し、感熱記録紙を作製した。

・顕色剤分散液(F液)

N-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-2-ヒドロキシアニリン

5. 3部、N-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-3-ヒドロキシアニリン5. 3部、N-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-4-ヒドロキシアニリン5. 3部をポリビニルアルコール10%水溶液84部に分散させたもの

得られた感熱記録紙を目視観察した結果、地肌カブリは見られなかった。

比較例 1

顕色剤分散液(B液)の代わりに、以下に示す(K液)を用いた以外は、実施例1に記載の方法と同様にして記録材料を調製し、感熱記録紙を作製した。

・顕色剤分散液(K液)

2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン16部をポリビニルアルコール10%水溶液84部に分散させたもの

比較例 2

顕色剤分散液(B液)の代わりに、以下に示す(L液)を用いた以外は、実施例1に記載の方法と同様にして記録材料を調製し、感熱記録紙を作製した。

・顕色剤分散液(L液)

N-(4'-ヒドロキシフェニルチオ)アセチル-2-ヒドロキシアニリン16部をポリビニルアルコール10%水溶液84部に分散させたもの

試験例 1 (動的発色感度の測定)

実施例1～3及び比較例1、2で作製した感熱記録紙の一部を切り取り、これをそれぞれ試験紙とした。各試験紙について、感熱紙発色装置(商品名: TH-PM D型、大倉電気(株)製)を使用し、1ドットあたり0.38、0.50 mJの各条件で熱を加え、市松模様に飽和発色させ、その画像濃度(マクベス値)を測定した。測定結果を第1表に示す。第1表から明らかなように、実施例1～3の感熱記録紙は、比較例1及び2の感熱記録紙と同程度の高い動的発色感度を有することがわかった。

試験例 2（画像耐湿熱性試験）

実施例 1～3 及び比較例 1、2 で作製した感熱記録紙の一部を切り取り、試験例 1 と同様にして飽和発色させた。飽和発色させた各試験紙を恒温恒湿槽（GL-42 型、二葉科学（株）製）中、50℃、湿度 80% で 24 時間保持した。

飽和発色直後及び恒温恒湿槽で 24 時間保持した後の画像濃度（マクベス値）を測定した。測定結果を第 1 表に示す。第 1 表から明らかなように、実施例 1～3 の感熱記録紙は、比較例 1 及び 2 の感熱記録紙に比べて優れた耐湿熱性を有することがわかった。

試験例 3（画像耐熱性試験）

実施例 1～3 及び比較例 1、2 で作製した感熱記録紙の一部を切り取り、試験例 1 と同様にして飽和発色させた。飽和発色させた各試験紙を定温恒温器（DK-400 型、ヤマト科学（株）製）中、90℃ で 24 時間保持した。

飽和発色直後及び定温恒温器で 24 時間保持した後の画像濃度（マクベス値）を測定した。測定結果を第 1 表に示す。第 1 表から明らかなように、実施例 1～3 の感熱記録紙は、比較例 1 及び 2 の感熱記録紙に比べて優れた耐熱性を有することがわかった。

試験例 4（画像耐光性試験）

実施例 1～3 及び比較例 1、2 で作製した感熱記録紙の一部を切り取り、試験例 1 と同様にして飽和発色させた。次いで、各試験紙に、耐光性試験機（商品名：紫外線ロングライフフェードメーター FAL-5 型、スガ試験機（株）製）を使用して、波長 380 nm の紫外線の照射 24 時間後又は 72 時間後の各試験紙の画像濃度（マクベス値）を測定した。測定結果及び残存率（＝画像濃度（試験後）／画像濃度（試験前）×100）を第 1 表にまとめて示す。第 1 表から明らかなように、実施例 1～3 の感熱記録紙は、比較例 1 及び 2 の感熱記録紙と同程度の優れた耐光性を有することがわかった。

試験例 5（画像耐可塑剤性試験 I）

実施例 1 ～ 3 及び比較例 1、2 で作製した感熱記録紙の一部を切り取り、試験例 1 と同様にして飽和発色させた。次いで、各試験紙の発色面に塩化ビニルラップフィルム（可塑剤が含まれているもの）を密着させ、その状態のまま、25℃で8時間保持した。

飽和発色直後及び25℃で8時間保持した後の画像濃度（マクベス値）を測定した。測定結果を第1表に示す。第1表から明らかなように、実施例 1 ～ 3 の感熱記録紙は、比較例 1 及び 2 の感熱記録紙に比べて優れた耐可塑剤性を示すことがわかった。

試験例 6（画像耐水性試験 I）

実施例 1 ～ 3 及び比較例 1、2 で作製した感熱記録紙の一部を切り取り、試験例 1 と同様にして飽和発色させた。次いで、各試験紙を、25℃で7日間純水中に浸漬させ、飽和発色直後及び7日間純水中に浸漬した後の画像濃度（マクベス値）を測定した。測定結果を第1表に示す。第1表から明らかなように、実施例 1 ～ 3 の感熱記録紙は、比較例 1 及び 2 の感熱記録紙に比べて優れた耐水性を示すことがわかった。

試験例 1 ～ 6 の結果から本発明の感熱記録紙は、発色感度並びに画像の耐湿熱性、耐熱性、耐光性、耐可塑剤性及び耐水性に優れる。

第1表

	画像試験											
	動の発色感度		耐湿熱性試験		耐熱性試験		耐光性試験		耐可塑剤性試験I		耐水性試験I	
	0.38mJ /dot	0.5mJ /dot	試験前	試験後 <残存率>	試験前	試験後 <残存率>	試験前	24時間後 <残存率>	試験前	72時間後 <残存率>	試験前	試験後 <残存率>
実施例1	0.45	0.96	1.14	1.24 <109>	1.14	1.27 <111>	1.14	1.00 <88>	1.12	0.84 <74>	1.12	0.93 <83>
実施例2	0.51	1.06	1.19	1.23 <104>	1.19	1.26 <106>	1.19	1.04 <87>	1.14	0.84 <71>	1.14	0.97 <85>
実施例3	0.45	0.94	1.09	1.24 <114>	1.09	1.24 <114>	1.09	0.90 <83>	1.10	0.72 <66>	1.10	0.90 <82>
比較例1	0.78	1.23	1.27	1.17 <92>	1.27	1.05 <83>	1.27	1.00 <79>	1.23	0.82 <64>	1.23	0.96 <78>
比較例2	0.48	1.07	1.23	0.51 <42>	1.23	0.36 <30>	1.23	1.11 <91>	1.22	0.99 <80>	1.22	0.79 <65>

次に、参考例として、本発明の実施例 1 の感熱記録紙に対して、増感剤又は染料を代えた感熱記録紙に対する試験を行った。

実施例 4

増感剤分散液（C 液）の代わりに、以下に示す（G 液）を用いた以外は、実施例 1 に記載の方法と同様にして記録材料を調製し、感熱記録紙を作製した。

・増感剤分散液（G 液）

1, 2-ビス（フェノキシ）エタン 16 部をポリビニルアルコール 10 % 水溶液 84 部に分散させたもの

得られた感熱記録紙を目視観察した結果、地肌カブリは見られなかった。

実施例 5

増感剤分散液（C 液）の代わりに、以下に示す（H 液）を用いた以外は、実施例 1 に記載の方法と同様にして記録材料を調製し、感熱記録紙を作製した。

・増感剤分散液（H 液）

ジフェニルスルホン 16 部をポリビニルアルコール 10 % 水溶液 84 部に分散させたもの

得られた感熱記録紙を目視観察した結果、地肌カブリは見られなかった。

実施例 6

染料分散液（A 液）の代わりに、以下に示す（I 液）を用いた以外は、実施例 1 に記載の方法と同様にして記録材料を調製し、感熱記録紙を作製した。

・染料分散液（I 液）

3-（N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ）-6-メチル-7-アニリノフルオラン 16 部をポリビニルアルコール 10 % 水溶液 84 部に分散させたもの

得られた感熱記録紙を目視観察した結果、地肌カブリは見られなかった。

実施例 7

染料分散液（A液）の代わりに、以下に示す（J液）を用いた以外は、実施例 1 に記載の方法と同様にして記録材料を調製し、感熱記録紙を作製した。

・染料分散液（J液）

3-（N-メチル-N-プロピルアミノ）-6-メチル-7-アニリノフルオラン 16 部をポリビニルアルコール 10 % 水溶液 84 部に分散させたもの
得られた感熱記録紙を目視観察した結果、地肌カブリは見られなかった。

試験例 7（地肌耐熱性試験）

実施例 1、4 及び 5 で作製した感熱記録紙の一部を切り取り、各試験紙を恒温槽（タイプ DK-400、YAMATO 製）中、90℃及び 100℃で 24 時間保持した。

恒温槽で 24 時間保持した後の地肌濃度（マクベス値）を測定した。測定結果を第 2 表に示す。第 2 表から明らかなように、増感剤を選択することで、90℃での地肌耐熱性は同程度であるものの、100℃での地肌耐熱性が更に改善されることがわかった。

第 2 表（地肌耐熱性試験測定結果）

	地肌耐熱性試験後	
	マクベス値(90℃)	マクベス値(100℃)
実施例 1	0.11	0.26
実施例 4	0.10	0.15
実施例 5	0.11	0.17

試験例 8（画像耐可塑剤性試験 II）

実施例 1、6 及び 7 で作製した感熱記録紙の一部を切り取り、試験例 1 と同様にして飽和発色させた。次いで、各試験紙の発色面に塩化ビニルラップフィルム（可塑剤が含まれているもの）を密着させ、その状態のまま、25℃で 16 時間保持した。

飽和発色直後及び 25℃で 8 時間保持した後の画像濃度（マクベス値）を測定した。測定結果を第 3 表に示す。第 3 表から明らかなように、染料を選択するこ

とで、更に耐可塑剤性が改善されることがわかった。

試験例 9（画像耐水性試験 II）

実施例 1、6 及び 7 で作製した感熱記録紙の一部を切り取り、試験例 1 と同様にして飽和発色させた。次いで、各試験紙を、25℃で7日間純水中に浸漬させ、飽和発色直後及び7日間純水中に浸漬した後の画像濃度（マクベス値）を測定した。測定結果を第3表に示す。第3表から明らかなように、染料を選択することで、更に耐水性が改善されることがわかった。

第3表（画像耐可塑剤性試験 II、画像耐水性試験 II 測定結果）

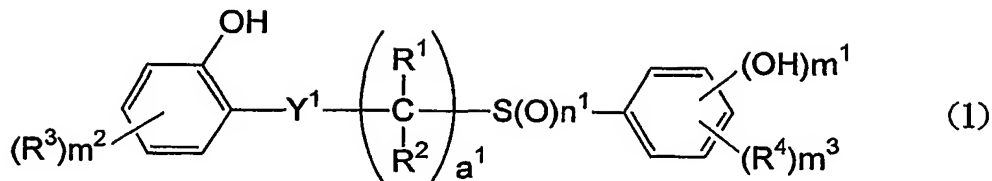
	試験前	画像耐可塑剤性試験後		画像耐水性試験後	
	マクベス値	マクベス値	残存率(%)	マクベス値	残存率(%)
実施例 1	1.17	0.39	33	0.85	73
参考例 3	1.18	0.65	55	1.09	92
参考例 4	1.20	0.74	62	0.94	78

産業上の利用可能性：

以上説明したように、本発明によれば、地肌カブリがなく、発色感度並びに画像の保存性に優れ、特に耐湿熱性、耐熱性、耐光性、耐可塑剤性及び耐水性に優れた記録材料並びに記録シートが提供される。更に、記録材料及び記録シートの使用用途につき、必要に応じて増感剤を選択することで、地肌の耐熱性が、染料を選択することで、画像の耐可塑剤性及び耐水性が改善された記録材料並びに記録シートが提供される。

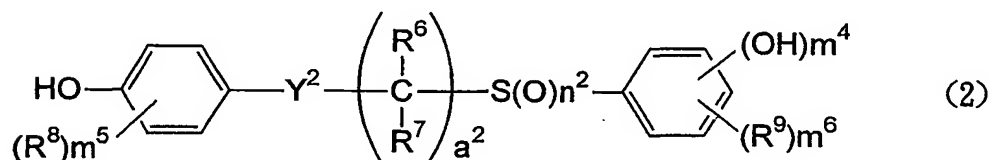
請求の範囲

1. 式 (1)



〔式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して水素原子又はC 1～C 6アルキル基を表し、 a^1 は1～6の整数を表し、 n^1 は0、1又は2の整数を表し、 m^1 は0又は1～3の整数を表す。

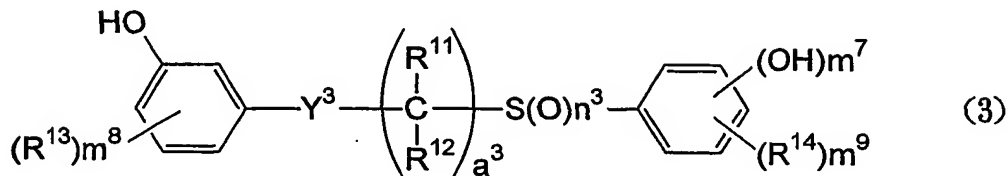
R^3 及び R^4 は、それぞれ独立してニトロ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、 $C1 \sim C6$ アルキル基又は $C2 \sim C6$ アルケニル基を表し、 m^2 及び m^3 は、それぞれ独立して 0、1 又は 2 の整数を表し、 m^2 及び m^3 がそれぞれ 2 のとき、 R^3 及び R^4 はそれぞれ異なってもよく、 Y^1 は、 CO 又は NR^5CO (式中、 R^5 は、水素原子又は $C1 \sim C6$ アルキル基を表す。) を表す。) で表される化合物の少なくとも 1 種、並びに式 (2)



〔式中、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して水素原子又はC 1～C 6アルキル基を表し、 a^2 は1～6の整数を表し、 n^2 は0、1又は2の整数を表し、 m^4 は0又は1～3の整数を表す。

R⁸及びR⁹は、それぞれ独立してニトロ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、C¹～C⁶アルキル基又はC²～C⁶アルケニル基を表し、m⁵及びm⁶は、それぞれ独立して0、1又は2の整数を表し、m⁵及びm⁶がそれぞれ2のとき、R⁸及びR⁹はそれぞれ異なってもよく、Y²は、CO又はNR¹⁰CO（式中、R¹⁰

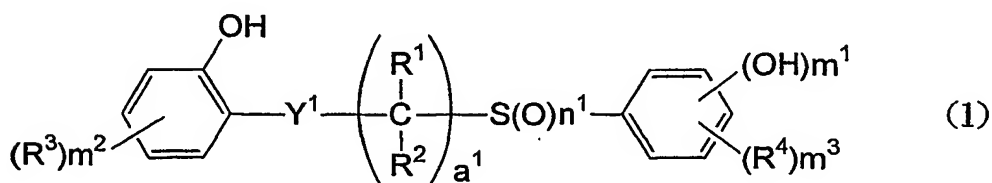
は、水素原子又は C 1 ～ C 6 アルキル基を表す。) を表す。) で表される化合物の少なくとも 1 種及び／又は式 (3)



〔式中、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して水素原子又は C 1 ～ C 6 アルキル基を表し、 a^3 は 1 ～ 6 の整数を表し、 n^3 は 0、1 又は 2 の整数を表し、 m^7 は 0 又は 1 ～ 3 の整数を表す。

R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立してニトロ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、C 1 ～ C 6 アルキル基又は C 2 ～ C 6 アルケニル基を表し、 m^8 及び m^9 は、それぞれ独立して 0、1 又は 2 の整数を表し、 m^8 及び m^9 がそれぞれ 2 のとき、 R^{13} 及び R^{14} はそれぞれ異なってもよく、 Y^3 は、CO 又は NR^{15}CO (式中、 R^{15} は、水素原子又は C 1 ～ C 6 アルキル基を表す。) を表す。) で表される化合物の少なくとも 1 種を含有する組成物。

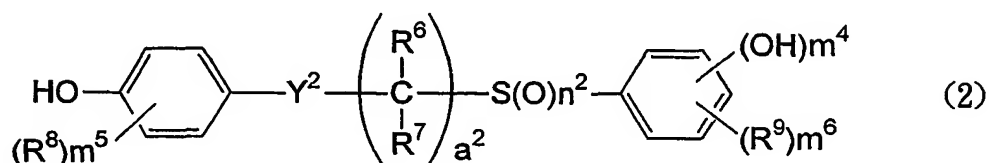
2. 式 (1)



〔式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して水素原子又は C 1 ～ C 6 アルキル基を表し、 a^1 は 1 ～ 6 の整数を表し、 n^1 は 0、1 又は 2 の整数を表し、 m^1 は 0 又は 1 ～ 3 の整数を表す。

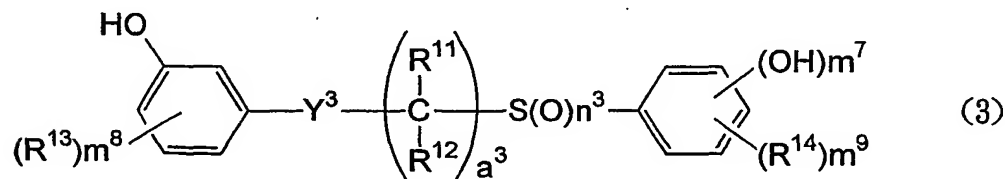
R^3 及び R^4 は、それぞれ独立してニトロ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、C 1 ～ C 6 アルキル基又は C 2 ～ C 6 アルケニル基を表し、 m^2 及び m^3 は、それ

それぞれ独立して 0、1 又は 2 の整数を表し、 m^2 及び m^3 がそれぞれ 2 のとき、 R^3 及び R^4 はそれぞれ異なってもよく、 Y^1 は、CO 又は NR^5CO (式中、 R^5 は、水素原子又は C 1 ~ C 6 アルキル基を表す。) を表す。) で表される化合物の少なくとも 1 種、並びに式 (2)



[式中、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して水素原子又は C 1 ~ C 6 アルキル基を表し、 a^2 は 1 ~ 6 の整数を表し、 n^2 は 0、1 又は 2 の整数を表し、 m^4 は 0 又は 1 ~ 3 の整数を表す。

R^8 及び R^9 は、それぞれ独立してニトロ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、C 1 ~ C 6 アルキル基又は C 2 ~ C 6 アルケニル基を表し、 m^5 及び m^6 は、それぞれ独立して 0、1 又は 2 の整数を表し、 m^5 及び m^6 がそれぞれ 2 のとき、 R^8 及び R^9 はそれぞれ異なってもよく、 Y^2 は、CO 又は $NR^{10}CO$ (式中、 R^{10} は、水素原子又は C 1 ~ C 6 アルキル基を表す。) を表す。) で表される化合物の少なくとも 1 種及び／又は式 (3)



[式中、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して水素原子又は C 1 ~ C 6 アルキル基を表し、 a^3 は 1 ~ 6 の整数を表し、 n^3 は 0、1 又は 2 の整数を表し、 m^7 は 0 又は 1 ~ 3 の整数を表す。

R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立してニトロ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、C 1 ~ C 6 アルキル基又は C 2 ~ C 6 アルケニル基を表し、 m^8 及び m^9 は、

それぞれ独立して 0、1 又は 2 の整数を表し、 m^8 及び m^9 がそれぞれ 2 のとき、 R^{13} 及び R^{14} はそれぞれ異なってもよく、 Y^3 は、 CO 又は $NR^{15}CO$ (式中、 R^{15} は、水素原子又は $C1 \sim C6$ アルキル基を表す。) を表す。) で表される化合物の少なくとも 1 種を含有する記録材料。

3. 請求項 2 記載の式 (2) で表される化合物及び／又は請求項 2 記載の式 (3) で表される化合物が、請求項 2 記載の式 (1) で表される化合物 100 重量部に対して、5 ～ 500 重量部配合されてなる請求項 2 記載の記録材料。

4. 基材シートと、該基材シート上に請求項 2 又は 3 に記載の記録材料から形成されてなる記録材料層を有する記録シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03159

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B41M5/30, C08J7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B41M5/30, C08J7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN), CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 01/25193 A1 (Nippon Soda Co., Ltd.), 12 April, 2001 (12.04.01), Full text & AU 200075555 A	1-4
X	JP 63-153182 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 25 June, 1988 (25.06.88), Full text (Family: none)	1-4
A	JP 3-293195 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 24 December, 1991 (24.12.91), Full text (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
20 June, 2002 (20.06.02)

Date of mailing of the international search report
02 July, 2002 (02.07.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03159

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-293195 A (Ricoh Co., Ltd.), 14 August, 1990 (14.08.90), Full text (Family: none)	1-4
X	US 4075227 A (Eli Lilly and Co.), 21 February, 1978 (21.02.78), Full text (Family: none)	1
P,A	JP 2001-288163 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 16 October, 2001 (16.10.01), Claims (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/30, C08J7/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/30, C08J7/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 REGISTRY (STN)、CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	WO 01/25193 A1 (日本曹達株式会社) 2001. 04. 12, 全文 & AU 200075555 A	1-4
X	JP 63-153182 A (富士写真フイルム株式会社) 1988. 06. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 3-293195 A (三菱製紙株式会社) 1991. 12. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.06.02

国際調査報告の発送日

02.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美

2H

9515

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2-293195 A (株式会社リコー) 1990. 08. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-4
X	US 4075227 A (Eli Lilly and Company) 1978. 02. 21, 全文 (ファミリーなし)	1
P, A	JP 2001-288163 A (日本曹達株式会社) 2001. 10. 16, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4